

LNGサルファーアタック/コーキングに関する研究（サルファーアタック分）：共同研究報告（JAXA宇宙基幹システム本部）

著者	東野 和幸, 杉岡 正敏, 小林 隆夫, 境 昌宏, 湊 亮二郎, 笹山 容資, 大塚 雅也, 沖田 耕一, 志村 隆, 青木 賢司, 東 信幸, 川島 秀人
雑誌名	室蘭工業大学航空宇宙機システム研究センター年次報告書
巻	2007
ページ	82-87
発行年	2008-09
URL	http://hdl.handle.net/10258/00008686

LNGサルファーアタック/コーキングに関する研究（サルファーアタック分）：共同研究報告（JAXA宇宙基幹システム本部）

著者	東野 和幸, 杉岡 正敏, 小林 隆夫, 境 昌宏, 湊 亮二郎, 笹山 容資, 大塚 雅也, 沖田 耕一, 志村 隆, 青木 賢司, 東 信幸, 川島 秀人
雑誌名	室蘭工業大学航空宇宙機システム研究センター年次報告書
巻	2007
ページ	82-87
発行年	2008-09
URL	http://hdl.handle.net/10258/00008686

共同研究報告(JAXA 宇宙基幹システム本部)

ー LNG サルファーアタック/コーキングに関する研究(サルファーアタック分)

東野 和幸(航空宇宙機システム研究センター 教授, 教育研究等支援機構 教授)

杉岡 正敏(応用化学科 教授)

小林 隆夫(応用化学科 技術職員)

境 昌宏(機械システム工学科 講師)

湊 亮二郎(機械システム工学科 助教)

○ 笹山 容資(機械システム工学専攻 航空宇宙機システム研究室)

大塚 雅也(応用化学科 反応化学研究室)

沖田 耕一(JAXA 宇宙基幹システム本部 宇宙輸送系推進技術研究開発センター 技術領域リーダー)

志村 隆(JAXA 宇宙基幹システム本部 宇宙輸送系推進技術研究開発センター グループ長)

青木 賢司(JAXA 宇宙基幹システム本部 宇宙輸送系推進技術研究開発センター 主任開発員)

東 伸幸(JAXA 宇宙基幹システム本部 宇宙輸送系推進技術研究開発センター 開発員)

川島 秀人(JAXA 宇宙基幹システム本部 LNG プロジェクトチーム 開発員)

1. 研究概要・目的

ロケットによる宇宙輸送システムの運用コストを低減するための1つの方策として廉価な推進剤を使用することが挙げられる。この要求を満たす推進剤燃料として液化天然ガス(以下 LNG と記す)が有力な候補となっており、LNG 推進系ロケットの開発が進められている。しかし、LNG 燃料をロケットの燃焼室やノズルの冷却に用いる場合、その特性が十分に明らかになっていない。

再生冷却サイクルのエンジンでは、冷却剤に LNG 燃料が検討されている。しかし LNG 中には硫黄成分が含まれており、燃焼室の銅合金が硫黄成分と反応し腐食する問題(以下サルファーアタックと記す)がある。また冷却溝を流れる LNG 燃料は冷却溝構造材料の触媒効果により熱分解を始め、これに伴う冷却管内壁へのコーキング現象により冷却管内壁の冷却性能の低下や冷却溝が狭窄する可能性が生じる。そのためサルファーアタックとコーキングは LNG 再生冷却エンジンを設計する際の課題となっている。

本研究ではサルファーアタックについて研究開発リスクを低減するためにサルファーアタックに関する基礎実験を実施し、設計指標に繋がる基礎データを取得するものである。コーキングに関する研究内容はコーキングの研究紹介を参照されたい。

2. 実験・分析

2.1 実験装置

本研究で使用した実験装置の概要を図1に示す。本研究ではサルファーアタック実験はこの実験装置を用いて実施した。実験ガスは同図右側より圧力や流量を調節した後金属材料試験片を設置した石英管に流入し、電気抵抗炉により加熱される。サンプル採取点ではガス成分分析のため

のサンプリングガスを取得する。加熱後の実験ガスはドラフタにより希釈し、大気放出される。

2.2 実験概要

サルファーアタック実験では硫化水素（約 10ppm，約 2ppm，約 0.2ppm）によるサルファーアタックの影響を把握することを目的とし，実験を行った。本実験ではまず，不活性ガスである窒素に硫化水素を混合したガスを用いて 700K 一定温度下における硫化水素による金属材料（SMC，Inco600，SUS316，OFHC，OMC）へのサルファーアタックを確認した。その後，実際の LNG 環境を想定し LNG 主成分であるメタンに硫化水素を混合したガスを用いて昇温実験（最高温度 773K），並びに等温実験（750K，600K）を行うことにより金属材料へのサルファーアタックに対

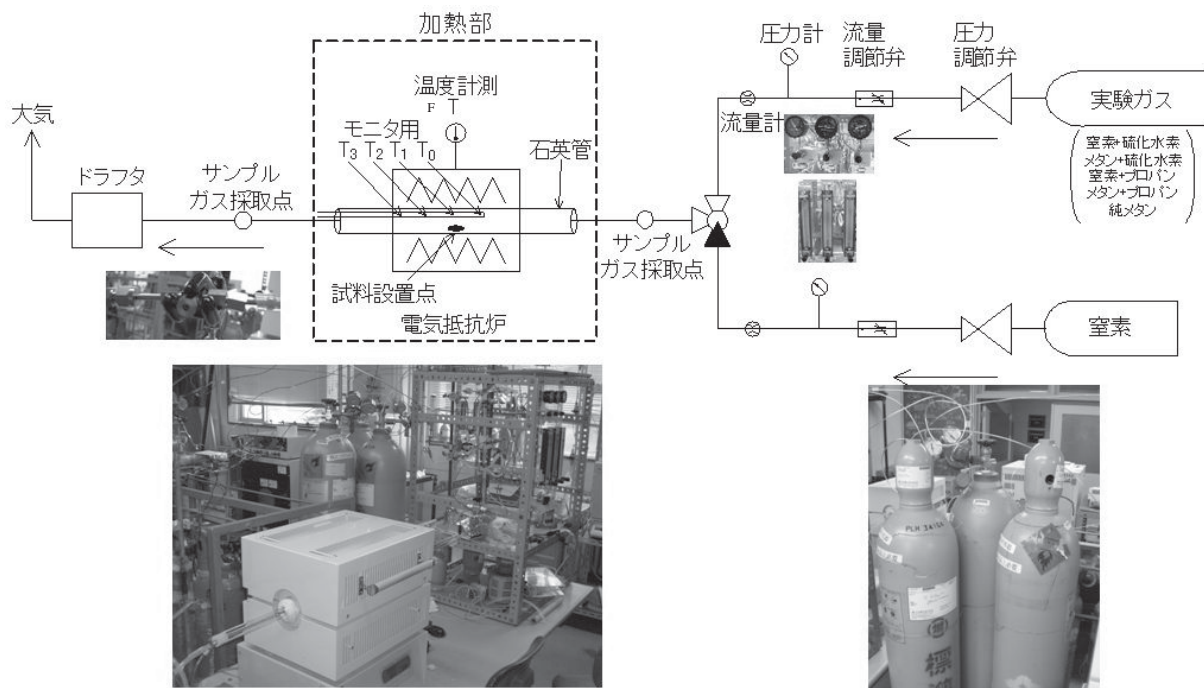


図 1 実験装置概要

表 1 実験条件

実験温度 (K)	等温：600，750，700（窒素+硫化水素のみ） 昇温：常温～750K/1200K（窒素+硫化水素のみ）
圧力 (MPa)	0.20
流量 (mℓ/min)	20
試料材質	SMC [*] ，Inco600，SUS316，OFHC，OMC ^{**}
実験時間(min)	窒素+硫化水素（1.86ppm，10.4ppm） メタン+硫化水素（0.21ppm，2.77ppm，10.7ppm） 純メタン（99.9%）

^{*}SMC: Cu 99.13%,Zr 0.8%,Cr 0.07%

^{**}OMC: Cu 99.12%,Zr 0.1%,Cr 0.7%,OT 0.1

する硫化水素濃度の影響や加熱温度の影響を確認した。

2.3 分析内容

本研究では硫黄成分によるサルファーアタックの評価のため、実験前後の試験片表面組成や加熱後のガス成分の特定、試験片内部組成の変化を解明するため、表 2 に示す分析を行う。

表 2 分析内容一覧

分析方法	分析項目
概観観察	試験片概観を観察
ガスクロマトグラフィー	実験後のガス成分を特定
マクロ・ミクロ観察	実験前後の試験片表面の変化を観察
電子天秤	実験前後で試験片の重量変化を調査 (0.1mg まで保証)
EPMA 分析	試験片表面の組成を特定
XRD 分析	試験片内部の結晶構造を特定 (表面より深さ約 100 μ m)
ラマン分析	試験片表面に析出した析出物の結晶構造を特定
カソード還元	サルファーアタックの定性的, 定量的評価
引張破断試験	実験前後の材料強度を評価

3. 結果

3.1 実験結果

サルファーアタック実験結果例として図 2 に昇温実験での硫化水素転化率を示す。ここで硫化水素転化率とは加熱前の実験ガスに含まれる硫化水素量と加熱後のサンプリングガスに含まれる硫化水素量の体積比を表している。同図より、硫化水素転化率はどの金属材料を設置した場合においても常温で 50%以上を示し、400K 以上では 100%を示している。これから、硫化水素は常温より金属試験片に吸着していることがわかる。

3.2 分析結果

上述のように硫化水素は常温においても金属材料への吸着が見られた。そこで、実験前後の金属試験片の表面組成を明らかにするために EPMA 分析を行った。実験後試験片について行った EPMA 分析結果例を図 3 に示す。同図より、実験後金属試験片表面にはピーク強度が小さいものの硫黄成分のピークがみられた。これから、試験片表面への硫化水素の吸着が確認された。この硫黄成分はラマン分析の結果、金属材料と結合し硫化物を生成していることがわかった。ただし硫化物の厚みは XRD 分析やカソード分析の結果から約 100nm 以下であることがわかった。

また、実験前後の試験片について引張破断試験を行った結果、実験前後の試験片の材料強度に差異はなく、本実験条件では硫化水素の吸着、硫化物の生成は材料強度に対する影響がないことが明らかになった。

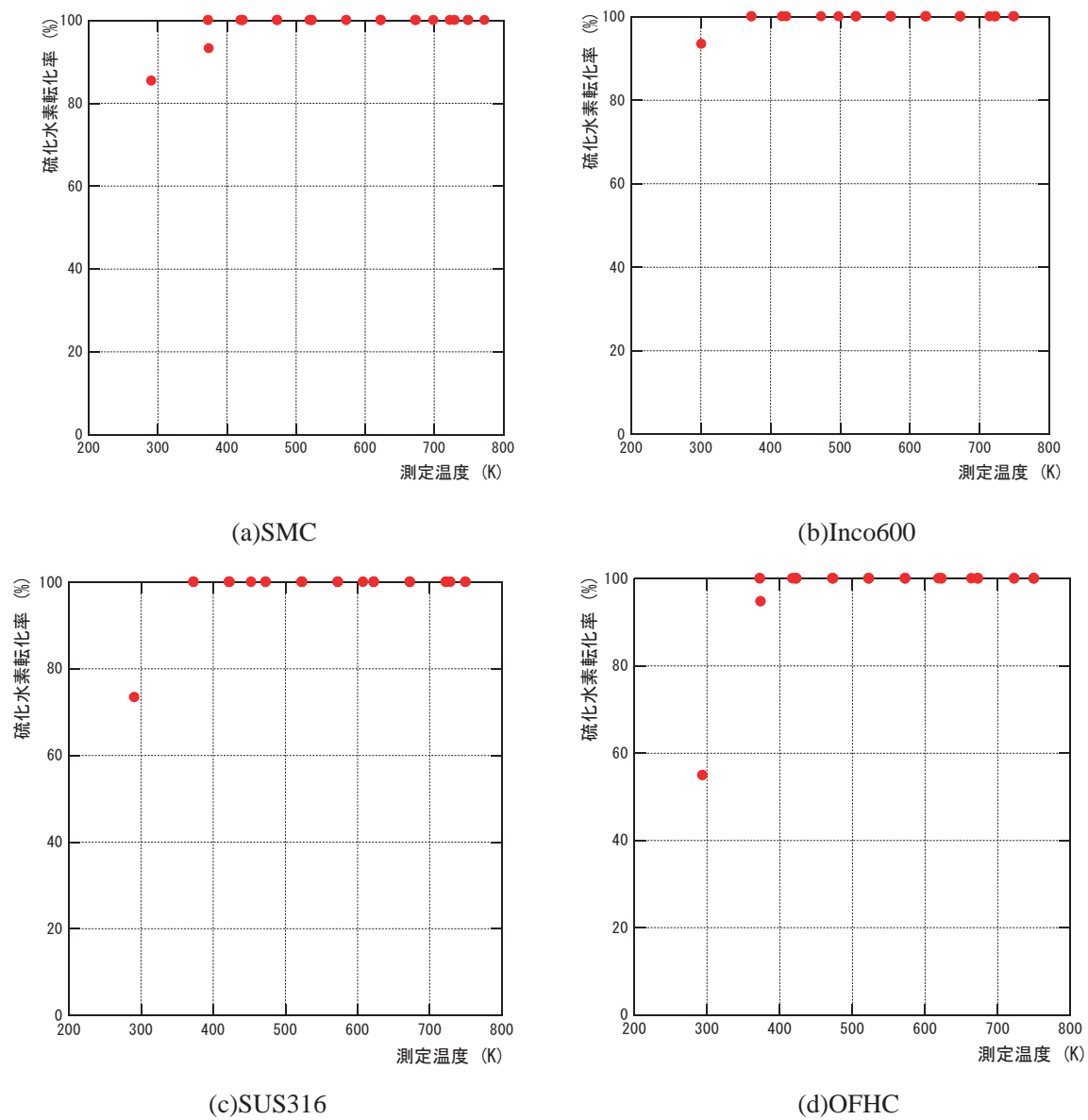
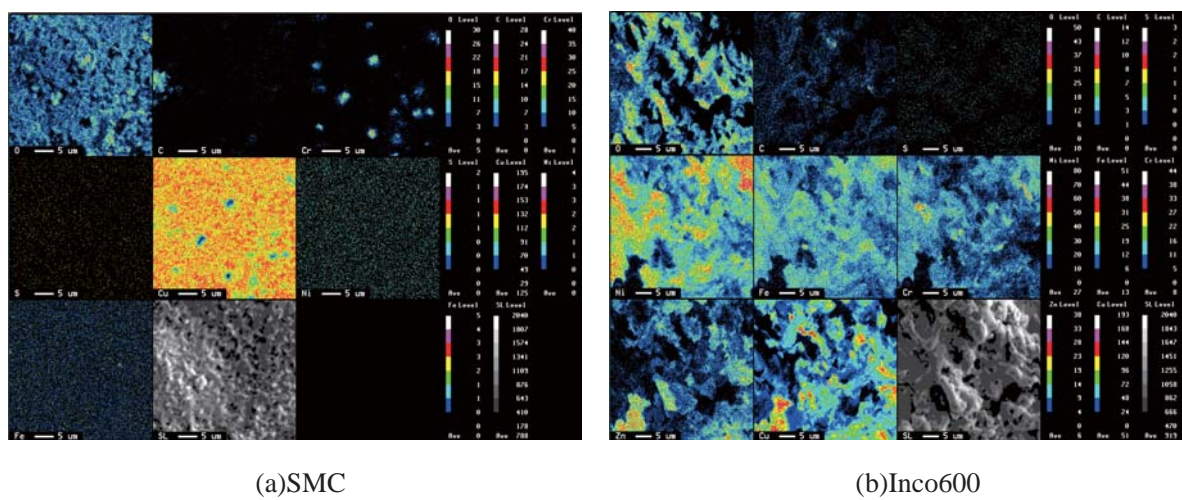
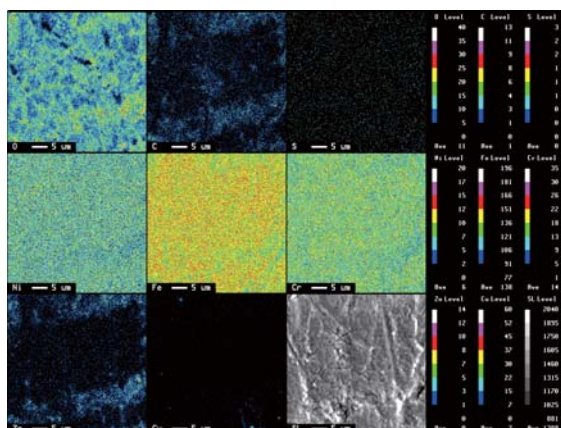
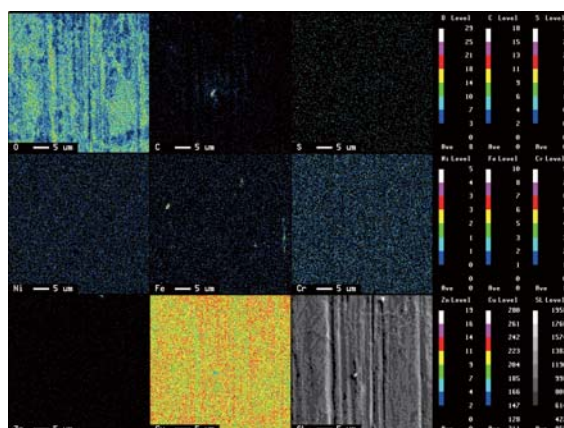


図2 昇温実験結果（硫化水素濃度 10.7ppm）

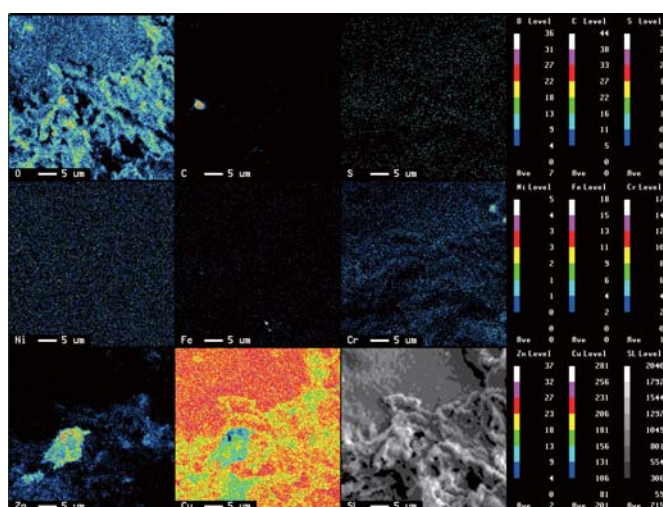




(c)SUS316



(d)OFHC



(e)OMC

図3 EPMA 分析結果 (硫化水素濃度 10.7ppm)

3.3 サルファーアタック反応機構

本研究では、実験並びに分析の結果を踏まえ、サルファーアタック反応機構について考察を行った。考察の結果、サルファーアタック反応機構は常温～900K までの硫化水素の吸着と 900K 以上での硫化水素の熱分解を発端として進むと考えられる。

3.3.1 硫化水素の吸着による反応機構

図4に硫化水素の吸着による反応機構を示す。同図より、硫化水素の吸着による反応機構は硫化水素の吸着後、水素原子が一つずつ剥がれ水素となり、銅表面に残った硫黄と銅の化学反応により硫化銅が生成されると考えられる。

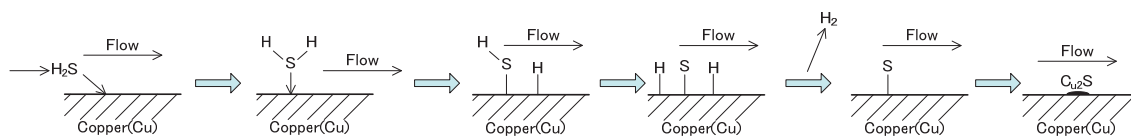


図4 硫化水素の吸着による反応機構

3.3.2 硫化水素の熱分解

900K 以上では，硫化水素は以下の(1-1)式で示す反応機構により熱分解を起こす⁽¹⁾．



ここで，硫化水素熱分解により生成された硫黄成分は，銅成分と結合し，(1-2)式のように硫化銅を生成する．



4. まとめ

本報では，LNG 環境におけるサルファーアタックに関する基礎データ取得を目的とし，LNG 環境を模擬したメタン+硫化水素混合ガスによる加熱実験，ならびに分析を実施した．取得した実験データ，分析データより金属試験片への硫化水素の吸着並びに硫化物の生成が確認され，反応機構について考察することができた．しかし金属材料の材料強度に対する影響はないことがわかった．しかし，実機環境では生成された硫化物が剥ぎ取られることもあり，本実験結果と比較して硫化水素の影響が大きくなる可能性がある．そのため，今後実験環境を模擬した動的環境（高圧，高流量）において実験を行い，サルファーアタックに関するデータを取得すると共に本実験結果との相違を検証，評価を行う予定である．

参考文献

- (1) 杉岡正敏：硫化水素の分解による水素の回収，環境触媒ハンドブック，エヌ・ティーエス出版，p952-958(2003)．